

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/078140 A1

- (51) 国際特許分類: C13K 1/02, C07H 1/08, 3/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001843
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 8 日 (08.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-039651 2004 年 2 月 17 日 (17.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日揮株式会社 (JGC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 星野 忠一 (HOSHINO, Cyuichi) [JP/JP]; 〒2206001 神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目 3 番 1 号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 山田 富明 (YAMADA, Tomiaki) [JP/JP]; 〒2206001 神奈川県横浜市西区みなとみらい

二丁目 3 番 1 号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 種田 大介 (TANEDA, Daisuke) [JP/JP]; 〒3131313 茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社 技術研究所内 Ibaraki (JP). 長田 靖久 (NAGATA, Yasuhisa) [JP/JP]; 〒2206001 神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目 3 番 1 号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 藤井 智章 (FUJII, Tomoaki) [JP/JP]; 〒2206001 神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目 3 番 1 号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 間瀬 隆男 (MASE, Takao) [JP/JP]; 〒2206001 神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目 3 番 1 号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 上野 義基 (UENO, Yoshiki) [JP/JP]; 〒2206001 神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目 3 番 1 号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP).

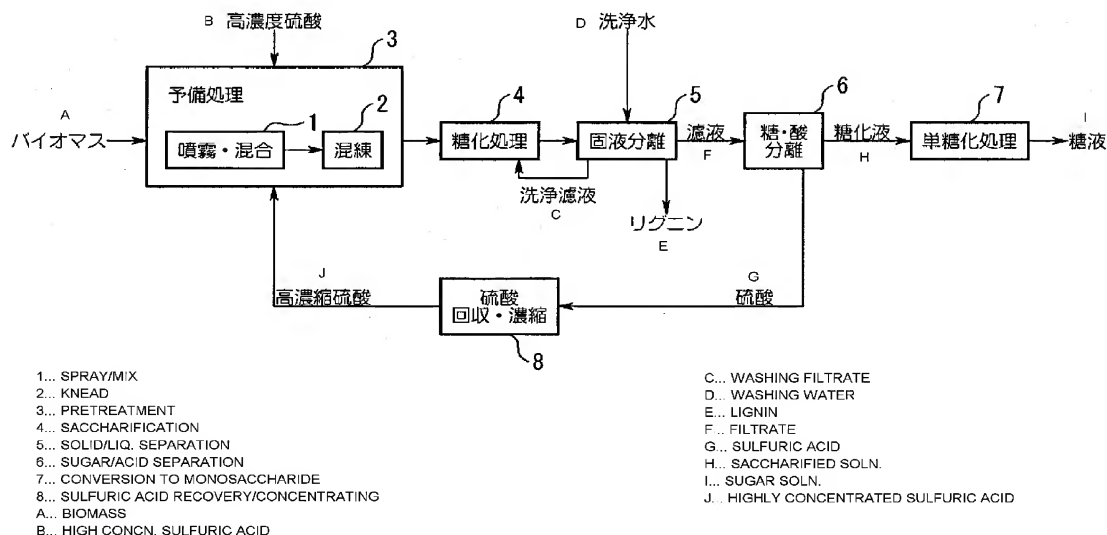
(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MONOSACCHARIDE FROM BIOMASS AND MONOSACCHARIDE PRODUCTION APPARATUS

(54) 発明の名称: バイオマスから単糖を製造する方法及び単糖製造装置



(57) Abstract: A process for producing a monosaccharide from biomass, comprising the first step (3) of conducting pretreatment of biomass as a raw material in 65 to 85 mass% sulfuric acid at 30 to 70°C and the second step (4) of saccharifying the product of first step (3) pretreatment in 20 to 60 mass% sulfuric acid at 40 to 100°C.

(57) 要約: この単糖製造方法は、バイオマスから単糖を製造する方法であって、原料であるバイオマスを、65～85質量%の硫酸中で、30～70°Cの温度で予備処理する第1工程3と、前記第1工程3で予備処理した第1工程処理物を、20～60質量%の硫酸中で、40～100°Cの温度で糖化処理する第2工程4とを有する。



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

バイオマスから単糖を製造する方法及び単糖製造装置

技術分野

- [0001] 本発明は、バイオマス資源を、エネルギー又は各種化学品製造用原料として有効に活用するためのバイオマス変換技術に関するものであり、特に、硫酸を用いてバイオマスから単糖を製造する方法及び単糖製造装置に関するものである。

本願は、2004年2月17日に出願された特願2004-39651号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] 従来より、針葉樹、広葉樹の他、間伐材や製材加工廃材又は建築廃材等の木質系バイオマスや、稲わら、サトウキビ絞り粕(バガス)、ビート絞り粕その他各種草本系植物から、エタノール、アミノ酸、有機酸その他各種化成品の製造原料となるグルコース、キシロース、マンノース等の単糖類を製造する技術の研究開発が行われてきた。
- [0003] そのなかでも、硫酸を用いてバイオマスを加水分解する方法として、米国アーケノール社が提案した「アーケノール法」が知られている(例えば、特許文献1参照)。

この「アーケノール法」では、バイオマス原料中のセルロースとヘミセルロースを効率よく単糖化するため、各々を別々に反応させる2段階加水分解方法を採用している。この製造方法の工程図を、図4に示す。「アーケノール法」では、先ず第1段目の脱結晶化(1)及び加水分解反応(1)にあつては、ヘミセルロースの過分解を最小限に抑えることを目的に緩和な条件で処理を行う。次いで、固液分離(1)を行うが、この固液分離(1)後の固形物(フィルターケーキ)には未反応のセルロースが多量に含まれているため、この固形物に対して、多量に残存するセルロースの分解を目的に第2段目の脱結晶化(2)及び加水分解反応(2)を行うものである。これにより、総合的にヘミセルロース及びセルロースからのC5単糖及びC6単糖の収率向上を期しているのが、「アーケノール法」の特徴である。

特許文献1:特表平11-506934号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記特許文献1に係る「アーケノール法」において、2段階加水分解反応を行っている理由の1つは、ヘミセルロース由来の単糖(特に、キシロース)の過分解を防ぐことである。これについて、本発明者らは、ヘミセルロースの過分解の程度を調べるため試験を行ったところ、予想に反して、第1段目の加水分解反応(1)ではキシロースの顕著な過分解は確認されなかった。

このことは、第1段目の加水分解反応(1)を、わざわざ緩和な条件で行う必要がないことを意味する。

[0005] また、「アーケノール法」では、第1段目と第2段目の加水分解反応(1)及び(2)における温度、硫酸濃度等の条件は同一に調整されている。これに関して、本発明者らは、最終的な単糖変換率の向上を目的に、第1段目の加水分解反応(1)後の残渣に硫酸を加えることにより、第2段目の加水分解反応(2)を試みた。

しかしながら、予想に反し、第2段目の加水分解反応(2)後、生成した糖の濃度は非常に低かった。

[0006] 2段階加水分解反応法には、2回の加水分解反応(1)及び(2)後の濾液(1)及び(2)を混合すると、全体としての糖液の濃度が下がってしまうという問題点や固液分離工程が2回必要となり装置コストが増加するという問題点もあった。

[0007] 上記従来技術の問題点に鑑み、本発明は、バイオマスから単糖を製造する際に、プロセスの簡略化した単糖製造方法を提供することを目的とする。

[0008] また、本発明は、設備規模とコストの低減した単糖製造装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の第一の態様は、バイオマスから単糖を製造する方法であって、原料であるバイオマスを、65〜85質量%の硫酸中で、30〜70℃の温度で予備処理する第1工程と、前記第1工程で予備処理した第1工程処理物を、20〜60質量%の硫酸中で、40〜100℃の温度で糖化处理する第2工程とを有することを特徴とする単糖製造方法である。

[0010] 上記単糖製造方法において、前記第2工程で糖化处理した第2工程処理物を、0.

5〜5質量%の硫酸中で、110〜150℃の温度で単糖化处理する第3工程を更に有していてもよい。

[0011] 上記単糖製造方法において、前記第2工程で糖化处理した第2工程処理物を、固液分離する第2A工程と、前記第2A工程後の濾液を、糖と酸に分離する第2B工程を更に有していてもよい。

[0012] 前記第1工程は、前記バイオマスに前記硫酸を噴霧・混合し、混練する工程を有していてもよい。

[0013] 上記単糖製造方法において、硫酸／バイオマスの質量混合比は0.3〜5.0であることが好ましい。

[0014] 前記第2工程では、前記第2A工程後の固形物を洗浄した洗浄濾液を使用してもよい。

[0015] 上記単糖製造方法において、前記第2B工程における糖と酸の分離に、擬似移動層クロマト分離装置を使用してもよい。

[0016] 上記単糖製造方法において、前記第2工程の前記硫酸に、前記第2B工程後の低濃度硫酸を使用してもよい。

[0017] 上記単糖製造方法において、前記バイオマスが、セルロース系バイオマスであってもよい。

[0018] 本発明の第二の態様は、原料であるバイオマスに65〜85質量%の硫酸を噴霧し、前記硫酸と前記バイオマスとを回転して混合して硫酸噴霧・混合バイオマスとする硫酸噴霧混合装置と、この硫酸噴霧混合装置からの硫酸噴霧・混合バイオマスに、せん断力を与えて混練して混練物とする連続混練装置と、この連続混練装置からの混練物たる第1工程処理物に、水又は低濃度硫を添加して前記硫酸濃度を20〜60質量%まで希釈し、これを40〜100℃の温度で処理する加水分解反応装置を備え、前記硫酸噴霧混合装置から連続的に前記加水分解反応装置まで、順次中間物を送給するようにしたことを特徴とする単糖製造装置である。

発明の効果

[0019] 本発明のバイオマスから単糖を製造する方法によれば、加水分解反応による糖化处理を1回にしたことにより、プロセスを簡略化でき、かつ単糖変換率を向上させるこ

とができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]図1は本発明の第1の実施形態に係る単糖製造方法の工程図である。
[図2]図2は本発明の第2の実施形態に係る単糖製造方法の工程図である。
[図3]図3は本発明の実施形態に係る噴霧・混合と、混練と、加水分解反応を連続させた単糖製造装置の概略図である。
[図4]図4はアーケノール法に係る単糖製造方法の工程図である。

符号の説明

- [0021] 1 噴霧・混合工程
 2 混練工程
 3 第1工程
 4 第2工程
 5 第2A工程
 6 第2B工程
 7 第3工程

発明を実施するための最良の形態

- [0022] 以下、本発明の実施の形態に係る単糖製造方法の例を図面に示し、詳細に説明する。

- [0023] 〔第1の実施形態〕

図1は、本発明の第1の実施形態に係る単糖製造方法の工程図である。本発明の単糖製造方法は、原料であるバイオマス为非晶質・可溶化するための予備処理をする第1工程3と、加水分解反応により、単糖を生成するための糖化处理をする第2工程4とから基本的に構成されている。

さらに、本実施形態においては、第2工程4後に、第2工程処理物を固液分離する第2A工程5と、この第2A工程5後の濾液を糖と酸に分離する第2B工程6と、この第2B工程6後の糖化液に残存する未反応のオリゴ糖類を単糖に変換するための単糖化处理をする第3工程7が存在している。

- [0024] 原料となるバイオマスとしては、紙、木材、建材、草、わら、天然繊維、食品等が用

いられる。また、古紙、廃木材、廃建材、残飯等の産業廃棄物として排出されたものも使用することができる。そのなかでも、セルロース系バイオマスであることが好ましい。このようなセルロース系バイオマスとしては、セルロース、ヘミセルロース、リグニンを主成分とするバイオマスを挙げることができる。

このバイオマスは、切断、粉碎されて適当な大きさの粉末又はチップ状とされ、必要に応じて異物を除去したものが好ましい。そのなかでも、後述する混練操作を容易にするため、厚さ10mm以下の棒状や板状のものが、より好ましい。

[0025] 〈第1工程〉

本実施形態の第1工程3では、原料であるバイオマスを65〜85質量%、好ましくは70〜75質量%の硫酸中で、30〜70℃、好ましくは40〜55℃の温度にて、このバイオマス中のホロセルロース(セルロース及びヘミセルロースの総称)の分子間結合を解離して、非晶質・可溶化の予備処理を行う。この第1工程3により、次の第2工程4でのセルロース又はヘミセルロースの加水分解反応による糖化处理が容易に進行するようになる。

[0026] このとき、硫酸の濃度を65〜85質量%とするのは、硫酸の濃度が65質量未満であるとセルロースの非晶質・可溶化率が下がってしまい、一方、85質量量%を超えると可溶化したオリゴ糖類及び単糖の過分解が促進され、また硫酸回収・濃縮工程8に大きなエネルギーを要するという問題も生じる。

また、処理温度を30〜70℃とするのは、非晶質・可溶化反応は発熱を伴い、処理温度が80〜90℃を超えると、温度が急激に上昇する「暴走反応」が生じ、単糖への変換率低下を招くからである。さらに、第1工程3の処理時間は、0.5〜30分とするのが好ましい。

また、ここで使用する65〜85質量%の硫酸として、後述する硫酸回収・濃縮工程8後の高濃縮硫酸を使用することができる。

[0027] この第1工程3では、バイオマス質量(絶対乾燥量)に対しての硫酸量(100%換算)として、硫酸／バイオマスの質量混合比を0.3〜5.0とするのが好ましい。硫酸／バイオマスの質量混合比を0.3〜5.0とすることにより、従来の「アーケノール法」に比べて、少量の硫酸でホロセルロースを非晶質・可溶化することができ、プロセス全

体での硫酸の使用量をさらに低減することができる。

[0028] 〈第2工程〉

第1工程3を経た高粘度の反応物である第1工程処理物は、第2工程4に送られる。この第2工程4では、水又は硫酸を第1工程処理物に加えて、硫酸濃度を20〜60質量%、好ましくは20〜40質量%まで希釈し、これを40〜100℃、好ましくは80〜100℃の温度で加水分解反応による糖化处理を行う。

水又は硫酸を加えて硫酸濃度を希釈すると、発熱反応により溶液の温度が上昇するため、投入エネルギーを低減することができる。この第2工程4の処理時間は、10〜60分とするのが好ましい。この糖化处理により、セルロース又はヘミセルロースはグルコース、キシロース等の糖に転化し、糖と硫酸を含んだ第2工程処理物(スラリー)が得られる。

[0029] このとき、硫酸濃度を20〜60質量%とするのは、硫酸の濃度が60質量%を超えると生成したオリゴ糖類及び単糖の過分解が促進され、単糖変換率が低下するからである。

また、処理温度を40〜100℃とするのは、温度が100℃を超えると、生成したオリゴ糖類及び単糖の過分解が同様に促進され、単糖変換率が低下するからである。

また、硫酸の濃度を希釈するために加える水としては、後述する第2A工程5後の固形物を洗浄した洗浄濾液を使用することができる。

[0030] 〈第2A工程〉

本実施形態においては、糖と硫酸を含んだ第2工程処理物(スラリー)は、第2A工程5に送られる。この第2A工程5では、第2工程処理物を固液分離(濾過)し、濾液とリグニンからなる固形物(フィルターケーキ)に分離する。この濾液は後述の第2B工程6に送られる。

また、固形物には、残渣の糖と硫酸が付着しているため、これら糖と硫酸の回収率向上と固形物であるリグニンのボイラー燃料として利用の観点から、固形物の洗浄を行う。洗浄には、50〜90℃の温水を用いる。固形物を洗浄した洗浄濾液は、一旦別の容器に溜められる。

次いで、この容器に溜めた洗浄濾液を用いて再度固形物の洗浄を行う。このような

洗浄方法を「カウンターフロー式」と呼ぶが、これを3～5回程行い、最後にこの洗浄濾液を、上述したように第2工程4での硫酸濃度を希釈するための水として利用する。

[0031] この洗浄濾液は、糖、硫酸共に低濃度である。したがって、これを第2A工程5後の濾液に混ぜると、この濾液が希釈され、第2B工程6後の糖化液と硫酸の濃度も薄くなり、単糖及び硫酸濃縮に余分なエネルギーを必要とする不都合が生じる。

しかし、この洗浄濾液を第2工程4に使用するならば、糖の若干の過分解はあるものの、洗浄濾液中の糖と硫酸をプロセスで無駄なく有効に活用でき、糖と硫酸の回収率を向上させることができる。

[0032] 〈第2B工程〉

第2A工程5で濾過された濾液は、第2B工程6に送られ、糖と酸に分離される。この糖・酸分離には、一般的なクロマト分離装置、イオン交換膜分離装置等を用いることができる。そのなかでも、擬似移動層クロマト分離装置を用いるのが好ましい。

[0033] この擬似移動層クロマト分離装置とは、特願2003-279997号に記載したように、陰イオン交換樹脂等の充填材を充填した複数のカラムC1、C2・・・C8を、直列に、かつ閉回路として管路で接続したものである。この擬似移動層クロマト分離装置の初段のカラムC1に濾液を注入して、移動速度の速い糖を主体とする流出液（以下、「ラフィネート」という。）を2段目のカラムC2から導出し、移動速度の遅い硫酸を主体とする流出液（以下、「エクストラクト」という。）を溶離水の注入によって6段目のカラムC6から導出するもので、この移動速度の差によってラフィネート（主成分は糖化液）とエクストラクト（主成分は硫酸）とに分離するものである。

[0034] この時、硫酸を主体とする流出液（エクストラクト）は、後述する硫酸回収・濃縮工程8に送られる。一方、糖を主体とする流出液（ラフィネート）は、第3工程7に送られる。

[0035] 〈第3工程〉

この第3工程7では、第2B工程6後の糖化液に残存する未反応のオリゴ糖類を単糖に変換するための単糖化処理を行う。第2B工程6後の糖化液（ラフィネート）には、糖の他に極僅かの硫酸が含まれている。この糖化液（ラフィネート）をそのままの硫酸濃度で、あるいは濃度調整した後、加熱し、加水分解反応により単糖化処理する。こ

の時の硫酸濃度は、0.5～5質量%、好ましくは1～3質量%で、温度は110～150℃、好ましくは120～135℃である。また、処理時間は、30～90分とするのが好ましい。

この第3工程7は、従来の「アーケノール法」にはない工程である。第2工程4後に第3工程7におけるこの単糖化処理を行うことにより、糖化液(ラフィネート)中に残存する未反応オリゴ糖類が再度加水分解反応するため、最終単糖変換率をさらに向上させることができる。

[0036] 〈硫酸回収・濃縮工程〉

硫酸を主体とする流出液(エクストラクト)は、硫酸回収・濃縮工程8に送られる。この硫酸回収・濃縮には、蒸発缶やエネルギー節約のために多重効用缶を用いることができる。これらにより、70～80質量%程度に濃縮された高濃縮硫酸は、上述したように第1工程3に投入する硫酸として利用することができる。

[0037] [第2の実施形態]

図2は、本発明の第2の実施形態に係る単糖製造方法の工程図である。本実施形態では、硫酸の回収・利用の工程を改良した。第1の実施形態と異なる部分を説明し、それ以外は第1の実施形態と同様であるから、その説明は省略する。

[0038] 第2B工程6で分画した硫酸は、高濃度硫酸分画(ハイ・エクストラクト)成分と低濃度硫酸分画(ロー・エクストラクト)成分とに分けられる。本実施形態では、分画した第2B工程6後の低濃度硫酸(ロー・エクストラクト)は、そのまま第2工程4に戻され硫酸濃度を希釈するための硫酸として利用される。あるいは第2A工程5で固形物を洗浄する洗浄水の代わりとして利用される。

[0039] また、分画した高濃度硫酸(ハイ・エクストラクト)は、硫酸回収・濃縮工程8に送られる。本実施形態の硫酸回収・濃縮工程8では、硫酸は2段階の濃度に濃縮される。

30～50質量%程度に濃縮された低濃縮硫酸は、そのまま又は洗浄濾液と混合して第2工程4に戻され、第2工程4の硫酸濃度を希釈するための硫酸として利用される。

一方、70～80質量%程度に濃縮された高濃縮硫酸は、第1工程3に投入する硫酸として利用される。

[0040] 第1の実施形態と異なり、低濃度硫酸（ロー・エクストラクト）や低濃縮硫酸を第2工程4に戻すことにより、硫酸回収・濃縮に必要なエネルギーを低減することができる。

[0041] また、第1の実施形態では、この第2工程4に硫酸を添加することは考慮していないため、第1工程3と第2工程4での硫酸／バイオマスの質量混合比については、どちらも同じ質量混合比であることが、糖回収の点から好ましい。しかしながら、本実施形態では、第2工程4で硫酸を添加できるため、先の第1工程3における硫酸／バイオマスの質量混合比が低くても、この第2工程4でその値が高くなるよう調節することができ、最終的な糖回収率を第1の実施形態と同程度にすることができる。

そして、第1工程3に投入する硫酸量を低くすることで、硫酸回収のエネルギーを低減することができる。

[0042] さらに、第2工程4で硫酸を添加できるため、加水分解反応後の第2工程処理物（スラリー）の粘度が高くなり過ぎるのを防いで、次工程以降のハンドリングを容易にし、また第2A工程5で濾過する際に、濾液が取れないのを避けることができる。

[0043] 本発明においては、第1工程3と第2工程4をバッチ処理で行うことができる他に、この第1工程3を、バイオマスに硫酸を噴霧・混合する工程1と、この硫酸噴霧・混合バイオマスを混練する工程2から構成することができる。そして、この噴霧・混合工程1と、混練工程2と、第2工程4を連続させて、硫酸噴霧混合装置から加水分解反応装置まで、順次中間物を送給するようにし、糖を連続的に製造することができる。

図3には、噴霧・混合と、混練と、加水分解反応を連続させた単糖製造装置の概略図を示す。

[0044] この単糖製造装置は、硫酸噴霧混合装置200と、連続混練装置300と、加水分解反応装置400から構成されている。そして、硫酸噴霧混合装置200から連続的に加水分解反応装置400まで、順次中間物が送給されるように構成されている。

[0045] 図3に示した単糖製造装置によれば、原料であるバイオマスは、まずスクリーフィーダー、テーブルフィーダー等の原料定量供給装置100により硫酸噴霧装置（バイオマス／硫酸混合装置）200へと送られる。

[0046] この硫酸噴霧混合装置200は、高濃度硫酸を噴霧するためのスプレー又はシャワーの他に、硫酸とバイオマスを混合するための回転羽根を備えているのが望ましい。

この硫酸噴霧装置200内で、バイオマスは、高濃度硫酸を均一に噴霧されると共に、比較的高速で回転する羽根によって回転されて混ぜ合わされ、硫酸噴霧・混合バイオマスになる。この時の硫酸の濃度は、第1工程3と同様の65〜85質量%、好ましくは70〜75質量%である。

[0047] 次いで、この硫酸噴霧・混合バイオマスは、ニーダ等の連続混練装置300に送られる。この連続混練装置300は、硫酸を均一に噴霧したバイオマス中の微細組織に硫酸を充分浸透させ、バイオマス中に残存する結晶セルロースの非晶質化反応及び可溶化反応を促進させることを目的とするものである。したがって、この連続混練装置300は、硫酸噴霧・混合バイオマスにせん断応力を与える機構を有しているものが望ましい。この硫酸噴霧・混合バイオマスを、第1工程3と同様の温度30〜70℃、好ましくは40〜55℃に加熱し、せん断力を与えて0.5〜30分混練して、混練物とする。

[0048] そして、混練して粘着性のゲル状になった混練物は、加水分解反応用の水又は硫酸を加えて、押出し流れ型(Plug flow)又は完全混合型(CSTR)の加水分解反応装置400に送られる。この加水分解反応装置400にあっては、少量の硫酸水溶液でもスラリーが均一に温水に溶解し、加水分解反応を促進させる条件を保持できる機能を有しているものが望ましい。この加水分解反応の条件は、硫酸濃度を20〜60質量%、好ましくは20〜40質量%、40〜100℃、好ましくは80〜100℃の温度とし、加水分解反応時間を10〜60分とする。

[0049] さらに、各装置で生成した中間物は、硫酸噴霧混合装置200から連続的に加水分解反応装置400まで、順次に後続の装置へと送給される。順次に中間物を送給できるようにしたことにより、この単糖製造装置にあっては、設備規模とコストを低減することができる。

[0050] 本発明では、第1工程3をセルロースの可溶化に着目した反応条件に設定することにより、セルロースとヘミセルロースを同時に非晶質・可溶化することができるため、その後の第2工程4の糖化处理を1回にすることができ、従来の「アーケノール法」が、糖化处理である加水分解反応を2回行うプロセスであるのに比べて、プロセスを簡略化することができる。

[0051] また、本発明では、糖化处理(加水分解反応)を1回としたため、プロセス全体での

硫酸の使用量を「アーケノール法」より低減することができる。

実施例

[0052] 以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。本発明は、下記実施例に何ら制限されるものではない。

[0053] [実施例1]

〈回分法〉

反応器容積10Lの混合攪拌器(ダルトン製)に、含水率9.1%、ホロセルロース414gを含む杉(針葉樹)チップ700gと、71.5質量%硫酸1100gを投入し、50℃で40分間第1工程である予備処理を行った。使用した硫酸の100%換算量を求めると、786.5g($1100\text{g} \times 0.715$)であり、これから硫酸/バイオマス(絶対乾燥量)の質量混合比を計算すると、1.24であった。

その後、硫酸濃度が30質量%となるように温水をこの中に投入し、85℃で90分間第2工程である糖化处理を行った。

[0054] この時、糖化处理液(第2工程処理物)中のキシロースの過分解の程度を調べるため、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)装置(島津製作所製)により、キシロースの濃度を10分ごとに測定した。

糖化处理時間とキシロースの濃度(質量%)との関係を、表1に示す。

[0055] [表1]

反応時間 (分)	キシロース濃度 (質量%)
10	0.30
20	0.38
30	0.43
40	0.45
50	0.48
60	0.51
70	0.51
80	0.52
90	0.50

[0056] 表1の結果から、キシロース濃度がほぼ一定であったため、糖化处理中のキシロースの過分解による減少は認められなかった。

[0057] 次いで、糖化处理液を約40℃まで冷却し、第2A工程である固液分離操作を行った。

得られた濾液中の単糖濃度(質量%)を、上記高速液体クロマトグラフィー(HPLC)装置を用いて測定した。その値と全液量から、

単糖量(g) = 全液量(質量) × 単糖濃度(質量%) の式により、濾液中の単糖量を算出した。

[0058] その結果、濾液中のグルコース、キシロース、マンノース等の単糖類(以下、「単糖」という。)の単糖量は、249g(加水分解後)であった。

この単糖量から、ホロセルロース質量を基準としたホロセルロースから単糖への変換率を求めると、60.1%であった。

[0059] 得られた濾液は、擬似移動層クロマト分離装置を用いて、第2B工程である糖・酸分離を行った。この時、グルコースと硫酸の回収率は、それぞれ99.0%と97.2%であった。

この流出糖化液(ラフィネート)中の硫酸濃度は1.0質量%であった。この流出糖化液を、オートクレーブを用いて121℃で30分間保持して、第3工程である単糖化处理を行った。

[0060] この後、糖液を採取し、再び上記高速液体クロマトグラフィー(HPLC)装置により、糖液中の単糖濃度(質量%)を測定し、単糖量を算出した。

その結果、糖液中の単糖量は、312gであった。この単糖量から、ホロセルロース質量を基準としたホロセルロースから単糖への変換率を求めると、75.5%であった。

[0061] [実施例2]

〈回分法〉

実施例1と同様に、含水率6.2%、ホロセルロース1296gを含むユーカリ(針葉樹)チップ2000gと、75質量%硫酸3000gを投入し、54℃で35分間予備処理を行った。使用した硫酸の100%換算量を求めると、2250g(3000g × 0.75)であり、これから硫酸/バイオマス(絶対乾燥量)の質量混合比を計算すると、1.20であった。

その後、硫酸濃度が33.5質量%となるように温水をこの中に注入し、92℃で60分間糖化处理を行った。

[0062] ここで、実施例1と同様にして、糖化处理液(第2工程処理物)中のキシロースの濃度を測定した。

糖化处理時間とキシロースの濃度(質量%)との関係を、表2に示す。

[0063] [表2]

反応時間 (分)	キシロース濃度 (質量%)
10	1.28
20	1.70
30	1.99
40	2.10
50	2.07
60	2.01

[0064] 表2の結果から、若干のキシロースの過分解は見られたものの、キシロース濃度の大きな減少は認められなかった。

[0065] 次いで、糖化处理液を約40℃まで冷却し、固液分離操作を行った。

実施例1と同様にして、得られた濾液中の単糖濃度(質量%)を測定し、濾液中の単糖量を算出した。

その結果、濾液中の単糖量は、848g(加水分解後)であった。

この単糖量から、ホロセルロース質量を基準としたホロセルロースから単糖への変換率を求めると、65.4%であった。

[0066] 実施例1と同様にして、糖・酸分離を行った。この時、グルコースと硫酸の回収率は、それぞれ98.5%と96.8%であった。

この流出糖化液(ラフィネート)中の硫酸濃度は1.2質量%であった。この流出糖化液を、実施例1と同様にして、単糖化处理を行った。

[0067] この後、実施例1と同様にして、糖液を採取し、糖液中の単糖濃度(質量%)を測定し、単糖量を算出した。

その結果、糖液中の単糖量は、1040gであった。この単糖量から、ホロセルロース質量を基準としたホロセルロースから単糖への変換率を求めると、80.2%であった。

[0068] [実施例3]

〈連続法〉

連続硫酸噴霧装置(粉研パウテックス製、Flow Jet Mixer(商標))を用いて、含水率9%、ホロセルロース含有量が絶対乾燥量基準で66.9%の廃木材チップを37.6kg/時間、75質量%硫酸を45.6kg/時間の供給速度で、この装置内に投入し、この廃木材チップと硫酸を均一に混合した。

この時、換算すると、ホロセルロース投入量は、22.9kg/時間となる。また、使用した硫酸の100%換算量を求めると、1時間当たり34.2kg($45.6\text{kg} \times 0.75$)であり、これから硫酸/バイオマス(絶対乾燥量)の質量混合比を計算すると、1.0であった。

[0069] 次いで、連続硫酸噴霧装置から排出された廃木材/硫酸混合物を、ニーダ型連続混練装置(栗本鐵工所製、KRCニーダ(商標))に供給した。ニーダ型混練装置の回転速度については、廃木材/硫酸混合物の装置内滞留時間が10分となるように調整した。

[0070] ニーダ型混練装置から排出された高粘度の混練物を、硫酸濃度が30質量%となるように温水を供給してスラリー化した。このスラリーを加水分解反応装置に送り、反応温度90℃、滞留時間30分で加水分解反応装置から排出し、その後冷却して、固液分離操作を行った。

[0071] 実施例1と同様にして、得られた濾液中の単糖濃度(質量%)を測定し、濾液中の単糖量を算出した。

その結果、1時間当たりの濾液中の単糖量は、14.4kgであった。

この単糖量から、ホロセルロース質量を基準としたホロセルロースから単糖への変換率を求めると、63.1%であった。

[0072] 1時間の運転で得られる量の濾液を用いて、実施例1と同様にして、糖・酸分離を行った。この時、グルコースと硫酸の回収率は、それぞれ98.5%と97.0%であった。この流出糖化液(ラフィネート)中の硫酸濃度は1.1質量%であった。この流出糖化

液を、実施例1と同様にして、単糖化处理を行った。

- [0073] この後、実施例1と同様にして、糖液を採取し、糖液中の単糖濃度(質量%)を測定し、単糖量を算出した。

その結果、糖液中の単糖量は、17.7kgであった。この単糖量から、ホロセルロース質量を基準としたホロセルロースから単糖への変換率を求めると、77.3%であった。

- [0074] [比較例1]

〈アーケノール法〉

実施例1と同様の容器に、含水率6.7%、ホロセルロース0.634gを含む杉(針葉樹)チップ1.0kgと、72質量%硫酸1.1kgを投入し、28℃で45分間脱結晶化处理を行った。

その後、硫酸濃度が30質量%となるように温水をこの中に注入し、95℃で90分間第1段目の加水分解反応処理を行った。

- [0075] 次いで、この処理液を約40℃まで冷却し、第1段目の固液分離操作を行った。

実施例1と同様にして、得られた第1段目の濾液中の単糖濃度(質量%)を測定し、単糖量を算出した。

その結果、第1段目の濾液中の単糖量は、0.310kgであった。

この単糖量から、ホロセルロース質量を基準とした、第1段目の加水分解反応におけるホロセルロースから単糖への変換率を求めると、48.8%であった。

- [0076] 第1段目の固液分離で得られた固形物(フィルターケーキ)2.0kgに、30質量%硫酸1.45kgを投入し、95℃で30分間第2段目の加水分解反応処理を行った。

これから、使用した硫酸の100%換算量を求めると、 $1.23\text{kg}(1.1\text{kg} \times 0.72 + 1.45 \times 0.3)$ であり、硫酸/バイオマス(絶対乾燥量)の質量混合比を計算すると、1.32であった。

- [0077] 次いで、この処理液を約40℃まで冷却し、第2段目の固液分離操作を行った。

実施例1と同様にして、得られた第2段目の濾液中の単糖濃度(質量%)を測定し、単糖量を算出した。

- [0078] その結果、第2段目の濾液中の単糖量は、0.196kgであった。これは、第1段目の加水分解反応後の固形物に付着した単糖も含んだ第2段目の加水分解反応後の数

値である。したがって、この数値から、第2段目の加水分解反応の原料として使用する固形物に付着していた第1段目の加水分解反応で生成した単糖の量を差し引く必要がある。

差し引き後の単糖量は、0.047kg(第2段目の加水分解反応後のみの値)であった。また、この単糖量から、ホロセルロース質量を基準とした、第2段目の加水分解反応におけるホロセルロースから単糖への変換率を求めると、7.2%であった。

[0079] 第1段目の加水分解反応と第2段目の加水分解反応で得られた単糖量から、杉を原料とした「アーケノール法」(2段階加水分解法)によるホロセルロース質量を基準とした、最終的なホロセルロースから単糖への変換率を求めると、56.0%であった。

[0080] 実施例1〜3と比較例1とを比べると、比較例1のホロセルロース質量を基準とした、最終的なホロセルロースから単糖への変換率は60%未満であったのに対し、実施例1〜3のそれは、75%以上と高い単糖変換率であった。

[0081] 以上のことから、糖化处理(加水分解反応)で、キシロースの過分解による濃度の減少は起こらないことが確認された。そして、本発明の単糖製造方法は、糖化处理を1回にしたにもかかわらず、高い単糖変換率であることが確認された。

産業上の利用可能性

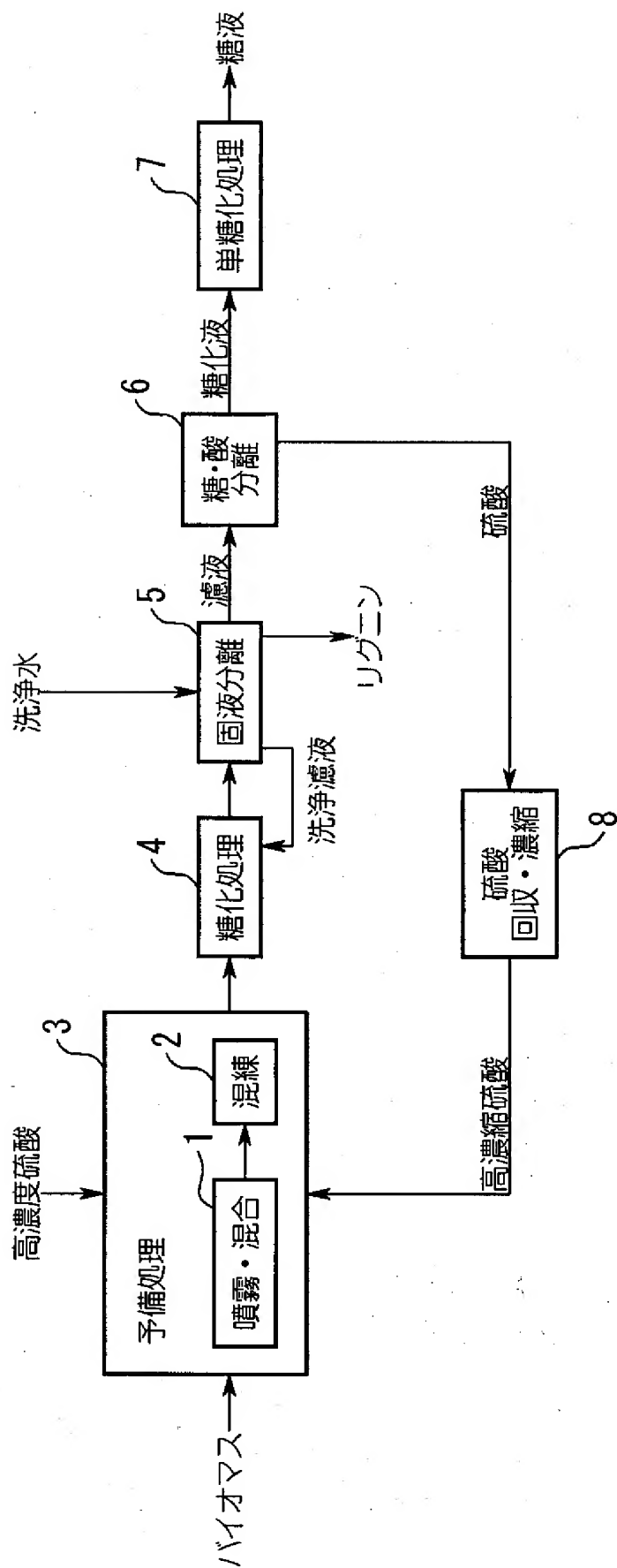
[0082] 繊維系バイオマスが排出される分野(建設分野、食品分野等)、アルコール製造分野、アルコール混合燃料製造分野、グルコースを発酵原料(炭素源)として利用している分野(ポリ乳酸製造、アミノ酸製造等)に応用できる。

請求の範囲

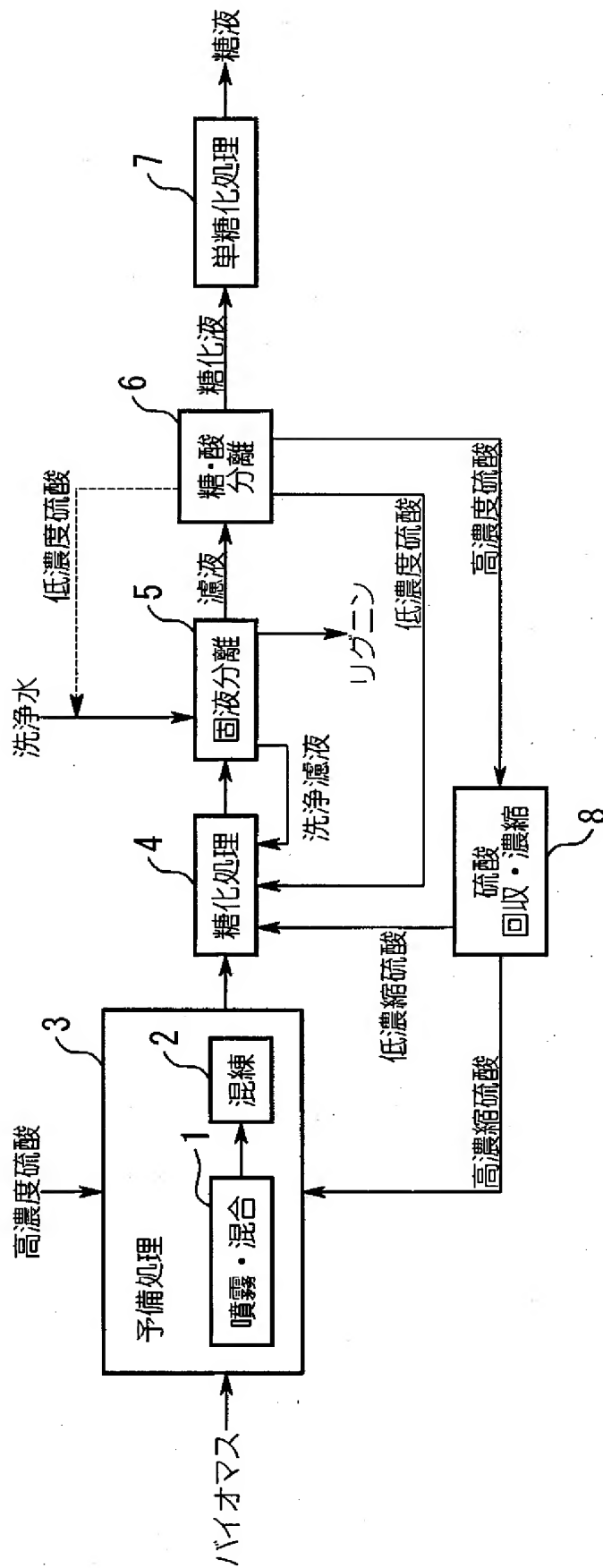
- [1] バイオマスから単糖を製造する方法であって、原料であるバイオマスを、65～85質量%の硫酸中で、30～70℃の温度で予備処理する第1工程と、前記第1工程で予備処理した第1工程処理物を、20～60質量%の硫酸中で、40～100℃の温度で糖化处理する第2工程とを有することを特徴とする単糖製造方法。
- [2] 請求項1に記載の単糖製造方法であって、前記第2工程で糖化处理した第2工程処理物を、0.5～5質量%の硫酸中で、110～150℃の温度で単糖化处理する第3工程を有する単糖製造方法。
- [3] 請求項1に記載の単糖製造方法であって、前記第2工程で糖化处理した第2工程処理物を、固液分離する第2A工程と、前記第2A工程後の濾液を、糖と酸に分離する第2B工程とを有する単糖製造方法。
- [4] 前記第1工程が、前記バイオマスに前記硫酸を噴霧・混合し、混練する工程を有する請求項1に記載の単糖製造方法。
- [5] 硫酸／バイオマスの質量混合比を0.3～5.0とする請求項1に記載の単糖製造方法。
- [6] 前記第2工程で、前記第2A工程後の固形物を洗浄した洗浄濾液を使用する請求項3に記載の単糖製造方法。
- [7] 前記第2B工程における糖と酸の分離に、擬似移動層クロマト分離装置を使用する請求項3に記載の単糖製造方法。
- [8] 前記第2工程の前記硫酸に、前記第2B工程後の低濃度硫酸を使用する請求項3に記載の単糖製造方法。
- [9] 前記バイオマスが、セルロース系バイオマスである請求項1に記載の単糖製造方法。
- [10] 原料であるバイオマスに65～85質量%の硫酸を噴霧し、前記硫酸と前記バイオマスを回転して混合して硫酸噴霧・混合バイオマスとする硫酸噴霧混合装置と、この硫酸噴霧混合装置からの硫酸噴霧・混合バイオマスに、せん断力を与えて混練して混練物とする連続混練装置と、この連続混練装置からの混練物たる第1工程処理物に、水又は低濃度硫酸を添加して前記硫酸濃度を20～60質量%まで希釈し、これ

を40〜100℃の温度で処理する加水分解反応装置を備え、前記硫酸噴霧混合装置から連続的に前記加水分解反応装置まで、順次中間物を送給するようにしたことを特徴とする単糖製造装置。

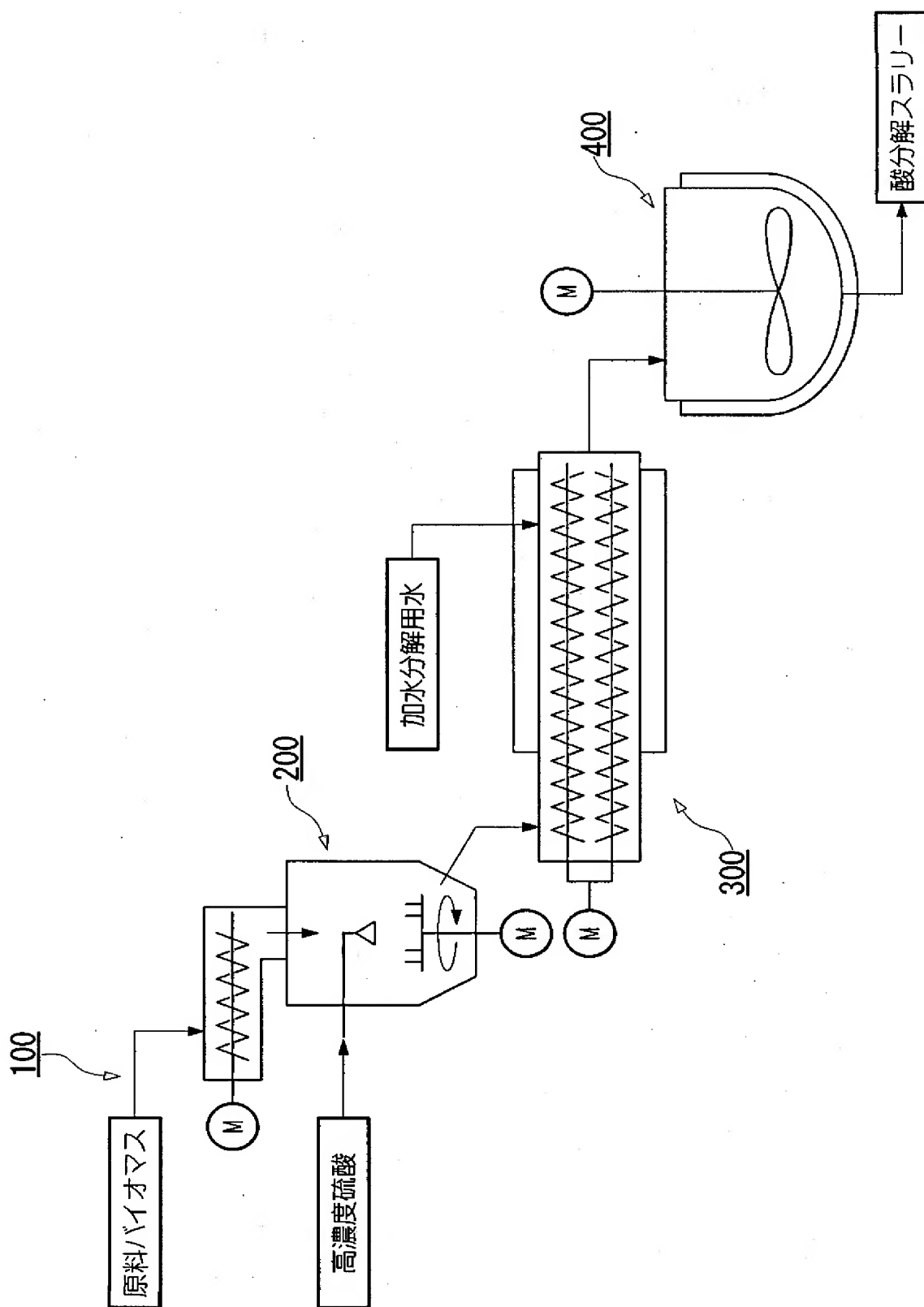
[図1]



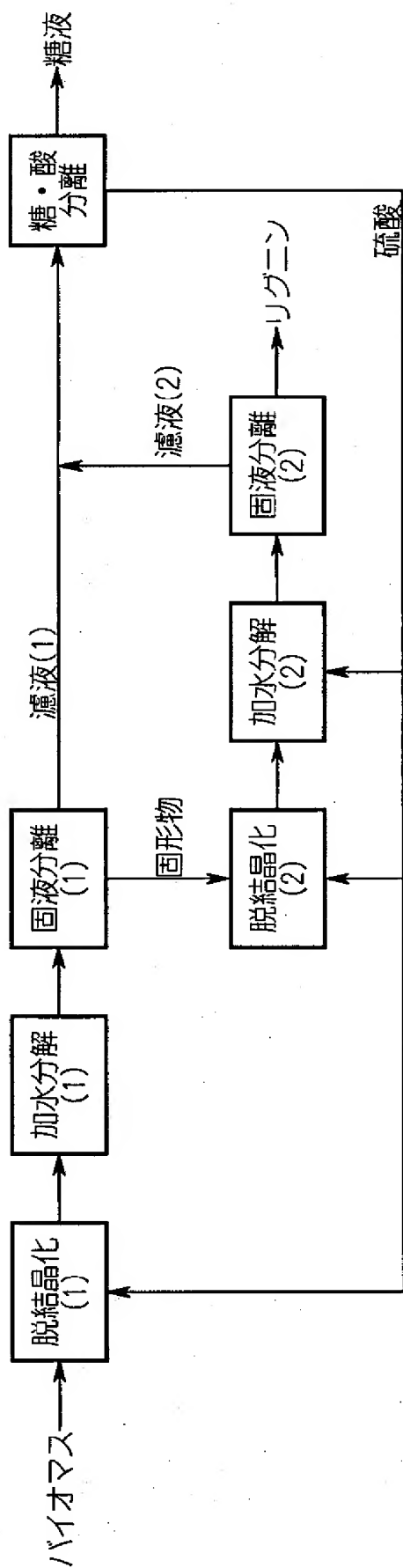
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C13K1/02, C07H1/08, C07H3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C13K1/00-7/00, C07H1/08, C07H3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-506934 A (ARKENOL, INC.), 22 June, 1999 (22.06.99), & WO 96/40970 A1 & US 5597714 A & EP 832276 A1	1-10
Y	JP 2001-507936 A (Amalgamated Research, Inc.), 19 June, 2001 (19.06.01), & US 6200390 B1 & EP 975811 A & WO 98/30724 A1	7
A	JP 62-202806 A (James L Gaddy), 07 September, 1987 (07.09.87), & US 4608245 A & EP 219136 A & DE 3688310 G	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 March, 2005 (18.03.05)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C13K1/02、C07H1/08、C07H3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C13K1/00~7/00、C07H1/08、C07H3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-506934 A (アーケノール, インコーポレイテッド) 1999.06.22 & WO 96/40970 A1 & US 5597714 A & EP 832276 A1	1-10
Y	J P 2001-507936 A (アマルガメイテッド リサーチ インコーポレイテッド) 2001.06.19 & US 6200390 B1 & EP 975811 A & WO 98/30724 A1	7
A	J P 62-202806 A (ジェームズ・エル・ガツデイ) 1987.09.07 & US 4608245 A & EP 219136 A & DE 3688310 G	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.03.2005

国際調査報告の発送日

05.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 恵理子

4 N

3 4 4 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3448